

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
24. März 2005 (24.03.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2005/025825 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **B27K 7/00**,  
B01D 11/02

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/010133

(22) Internationales Anmeldedatum:  
10. September 2004 (10.09.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
103 41 637.4 10. September 2003 (10.09.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): DEGUSSA AG [DE/DE]; Dr.-Albert-Frank-Strasse  
32, 83308 Trostberg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STORK, Kurt  
[DE/DE]; Habichtweg 5, 93326 Abensberg (DE).

(74) Anwalt: WEICKMANN & WEICKMANN; Postfach  
860 820, 81635 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,  
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,  
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht  
vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE EXTRACTION OF CORK-CONTAINING MATERIAL

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR EXTRAKTION VON KORKHALTIGEM MATERIAL

(57) Abstract: The invention relates to a method for extracting cork-containing material with the aid of a compressed gas at temperatures ranging between 10 and 120 °C and pressures ranging between 10 and 600 bar. Extraction takes place in isobaric conditions while the compressed gas flows through the charge in a radial or axial direction and the charge that is to be extracted is combined with an adsorbing material. The inventive method allows cork plates, cork granules, bottle cork, or agglomerated cork, for example, to be quantitatively removed from organic compounds such as pentachlorophenol, trichloroanisole, and tetrachloroanisole as well as waxes and fats such that the purified cork-containing materials can be used without reservation in the food sector and particularly in the beverage sector.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Extraktion von korkhaltigem Material mit Hilfe eines komprimierten Gases bei Temperaturen zwischen 10 und 120 °C und Drücken zwischen 10 und 600 bar, wobei die Extraktion bei isobaren Bedingungen durchgeführt wird, das komprimierte Gas die Schüttung radial oder axial durchströmt und die zu extrahierende Schüttung mit einem Adsorptionsmaterial kombiniert ist. Auf diese Weise gelingt es bspw. Korkplatten, Korkgranulate, Flaschenkork oder Presskork von organischen Verbindungen, wie bspw. Pentachlorphenol, Trichloranisol, Tetrachloranisol sowie Wachsen und Fetten, quantitativ zu entfernen, so dass die aufgereinigten korkhaltigen Materialien ohne Bedenken Verwendungszwecken im Lebensmittelbereich und insbesondere im Getränkesektor zugeführt werden können.

WO 2005/025825 A1

## Verfahren zur Extraktion von korkhaltigem Material

### Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Extraktion von korkhaltigem Material mit Hilfe eines komprimierten Gases und bei definierten Temperatur- und Druckbedingungen.

Bei Kork handelt es sich um ein natürliches, undurchlässiges Material von geringem Gewicht, das aus der Borke ("Rinde") bestimmter Eichen, wie z.B. der Korkeiche, gewonnen wird, wie sie typischerweise in den Anrainerländern des Mittelmeers, in Europa und Nordafrika, anzutreffen sind.

Kork ist ein weit verbreitetes Gebrauchsmaterial und wird insbesondere im Lebensmittelbereich als Verschluss von Flaschen aber auch in sogenannten Kronkorken als Einlageblättchen, vorzugsweise im Getränkesektor, eingesetzt.

Speziell bei der Verwendung von Flaschenkorken liegt es in der Natur der Sache, dass die dem Flascheninhalt zugewandten Korkteile mit den in den Behältern enthaltenen Getränken (zumeist Wein, Schaumwein, Sekte und Champagner) in Berührung kommen.

Zwar stellt das Naturprodukt Kork ein hochelastisches, formstabiles, komprimierbares und gegenüber Flüssigkeiten undurchlässiges Material bei gleichzeitig hoher Gasdurchlässigkeit dar, es enthält aber auch aufgrund seiner ursprünglichen Funktion als Borke zahlreiche Inhaltsstoffe, die in ihrer natürlichen Funktion als Abwehrstoffe, wie z.B. als Fraßschutz dienen.

Bei der Berührung des unbehandelten Naturproduktes Kork mit lebensmittelgerechten Flüssigkeiten, bspw. Getränken, ist es unvermeidbar, dass in

Abhängigkeit von der Lager- und damit Kontaktzeit lösliche Korkinhaltsstoffe in die flüssigen Medien übertreten. Dies äußert sich zumindest in einer geschmacksveränderten Weise, was landläufig als "Korken" des Getränkes bezeichnet wird. Diese aus Kork in die Getränke übertretenden Stoffe entwickeln eine zumeist unangenehme, modrige Geschmacksnote und machen gemeinsam mit den ebenfalls sich im Getränk lösenden Korkfarbstoffe die betroffenen Getränke ungenießbar.

Dieses typische Korken des Weines bzw. dessen muffiger Geruch und Geschmack gehen aber nicht nur auf die in natürlicher Weise im Kork vorhandenen Inhaltsstoffe zurück, sondern sie werden auch von Pilzkulturen erzeugt, die auf den geschälten Korkborken, die meist in Plattenform gelagert werden, wachsen.

Typische Verbindungen, die diese Pilzstämme an den Kork abgeben, sind Methylisoborneol und seine Derivate, die einen modrigen und Kampfer-artigen Geruch bedingen, Geosmin mit einem typischerweise erdigen Geruch sowie Methylthio-ethyl-pyrazin mit einem muffigen und Schwefel-artigen Geruch. Alkohole und ungesättigte Ketone rufen Champignon-artige Geruchsnoten hervor. Erwähnenswert in diesem Zusammenhang sind insbesondere Chloranisole, wie 2,4,6-TCA (Trichloranisol) und 2,3,4,6-TeCA (Tetrachloranisol).

Aus dem Stand der Technik sind zahlreiche Verfahren bekannt, um die genannten sekundären Inhaltsstoffe bzw. Stoffwechselprodukte aus Kork abzutrennen.

Beim historischen Verfahren von F. Bordas aus dem Jahr 1904 werden Korkteile in einer Hitzekammer zunächst 10 Minuten lang auf 120 °C aufgeheizt und dann einem Vakuum ausgesetzt, worauf neuerlich ein erhöhter Druck angelegt wird. Dann wird abschließend für weitere 10 Minuten auf 130 °C aufgeheizt.

Beim sogenannten "Champcork-Verfahren" werden Korkteile einem 130 °C heißem Dampf unter Druckbedingungen von 180 kPa für 18 bis 20 Minuten ausgesetzt, worauf auf Atmosphärendruck entspannt wird.

Diese beiden Verfahren weisen allerdings die Nachteile auf, dass sie wenig effizient sind, um die organischen Verbindungen zu entfernen, die für den unerwünschten Geschmack verantwortlich sind, und zudem können sie nicht effizient Mikroorganismen abtöten.

Ein technisch aufwendigeres Verfahren beschreiben Ana M. Miranda et al ("High Pressure Extraction of Cork with CO<sub>2</sub> and 1,4-dioxane", Process. Technol. Proc. (1996), 12 "High Pressure Chemical Engineering", p. 417 bis 422). Demnach wird Kork unter hohen Druckbedingungen von 170 bar bei Temperaturen von 160 bis 180 °C mit CO<sub>2</sub> und Dioxan behandelt, wodurch die Entfernung von Suberin, einem Bestandteil der Zellwände von Kork in Form von modifiziertem Lignin, gelingt. Dieses Verfahren ist allerdings nicht dafür geeignet, Kork zu behandeln, der anschließend als Flaschenkork verwendet werden soll.

Das US-Patent 5,364,475 beschreibt ein Verfahren zur Aufreinigung von Holz und insbesondere zur Extraktion von Pentachlorphenol (PCP) ähnlichen Verbindungen, wobei das Holz zuerst in kleine Stückchen geschnitten wird und dann einer Behandlung mit einer überkritischen Flüssigkeit, wie z.B. CO<sub>2</sub>, unterzogen wird. Dabei können als Co-Lösemittel Methanol, Ethanol und Aceton eingesetzt werden. Da sich dieses Verfahren ausschließlich zur Entfernung von PCP (einschließlich von Trichloranisol und Tetrachloranisol) eignet und darüber hinaus diese unerwünschten Inhaltsstoffe aus Kork auch nur im beschränkten Umfang zu extrahieren vermag, ist es für eine weitergehende Behandlung im Hinblick auf Lebensmittel-geeignete Anwendungsfälle ungeeignet.

Auch die deutsche Offenlegungsschrift DE 42 23 022 lehrt ein Verfahren zur Extraktion von Teerölen aus altem Holz oder Holzabfall, wobei das Ausgangsmaterial zunächst auf eine Teilchengröße zwischen 10 und 40 mm gebracht und anschließend mit einer überkritischen Extraktionsflüssigkeit, wie CO<sub>2</sub> oder einem aliphatischen C<sub>3-5</sub>-Kohlenwasserstoff behandelt wird. Bei einer ausreichenden Behandlungsdauer soll so der Gehalt an Teerölen auf einen gewissen

Schwellenwert reduzierbar sein. Bei diesem Verfahren kann ebenfalls ein Co-Lösemittel, wie Ethanol oder Isopropanol, in Anteilen von 2 bis 5 Vol-%, bezogen auf den Feuchtigkeitsgehalt des Holzes, eingesetzt werden.

Die Europäische Patentanmeldung 140 061 beschreibt ein Verfahren zur Extraktion von Inhaltsstoffen aus Naturprodukten mittels eines unter Druck stehenden Fluids, wobei anschließend die Inhaltsstoffe an ein Adsorptionsmaterial gebunden werden. Dieses Verfahren, das hauptsächlich zur Entkoffeinierung von Teeblättern mit Hilfe von CO<sub>2</sub> geeignet sein soll, bedient sich insbesondere der radialen Strömungsführung durch die Teeblätterschüttung, wobei das komprimierte CO<sub>2</sub> von außen durch die Schüttung nach innen in einen axialen Hohlzylinder geführt wird. Dieses Verfahren mit radialer Führung des Extraktionsmediums kann ausschließlich mit homogenen Ausgangsmaterialien durchgeführt werden, die vor allem sehr leicht sein sollen, zum Verkleben neigen oder instabile Strukturen aufweisen, die keinen größeren Druckdifferenzen widerstehen können. Für Extraktionsmaterialien, wie bspw. Kork, der aufgrund seiner natürlichen Elastizität auch höheren Druckdifferenzen widerstehen kann und weder zum Verkleben neigt bzw. keine instabilen Strukturen aufweist, ist dieses Verfahren mit radialer Fluidführung somit wenig geeignet.

Aus der internationalen Patentanmeldung WO 01/23155 ist ein Verfahren zur Behandlung und Extraktion von Kork-typischen organischen Verbindungen mit Hilfe von verdichteten Flüssigkeiten bekannt: Die Behandlung von Kork oder Kork-basierten Materialien soll demzufolge dadurch gelingen, dass das Korkmaterial unter Druckbedingungen von 10 bis 600 bar und bei Temperaturen zwischen 10 und 120 °C mit einer verdichteten Flüssigkeit in Kontakt gebracht wird. Die Extraktionsflüssigkeit soll sich vorzugsweise im überkritischen Zustand befinden, wobei Kohlendioxid, Stickstoffdioxid und C<sub>1-5</sub>-Kohlenwasserstoffe besonders geeignet sind.

Mit diesem Verfahren sollen die Nachteile des Standes der Technik überwunden werden, die darin bestehen, dass keines der bislang bekannten Verfahren zur

Behandlung von Kork auf verdichtete Flüssigkeiten unter Druckbedingungen zurückgreift und das demzufolge auch nicht den spezifischen Eigenschaften von Kork, wie Elastizität und Dichte, Rechnung trägt. Insbesondere im Hinblick auf die Zusammensetzung von Kork, betreffend Suberin, Lignin und Cellulose, ist aus dem Stand der Technik bislang kein geeignetes Verfahren bekannt, um sekundäre Korkinhaltsstoffe oder durch Pilze verursachte Abbauprodukte in ausreichendem Maß zu entfernen.

Auch das zuletzt beschriebene Verfahren gemäß WO 01/23155 ist nicht dazu geeignet, Trichloranisol, Tetrachloranisol, Pentachlorphenol sowie Wachse und Fette aus Kork-basierten Material auf wirtschaftliche Weise in einem Ausmaß zu entfernen, dass das so extrahierte Material anschließend unbedenklich im Lebensmittelbereich und insbesondere im Getränkesektor eingesetzt werden kann.

Für die vorliegende Erfindung hat sich deshalb die Aufgabe gestellt, ein Verfahren zur Extraktion von korkhaltigem Material mit Hilfe eines komprimierten Gases bei Temperaturen zwischen 10 und 120 °C und Drücken zwischen 10 und 600 bar bereitzustellen, das bei relativ einfacher Verfahrensführung organische Störstoffe aus korkhaltigem Material in einem Ausmaß entfernt, dass dieses anschließend ohne negative Auswirkungen im Lebensmittelbereich verwendet werden kann.

Gelöst wurde diese Aufgabe mit einem Verfahren, bei dem die Extraktion bei isobaren Bedingungen durchgeführt wird, bei dem das komprimierte Gas die Schüttung radial oder axial durchströmt und bei dem die zu extrahierende Schüttung mit einem Adsorptionsmaterial kombiniert ist.

Überraschend hat sich mit diesem Verfahren herausgestellt, dass im Gegensatz zu den bekannten Verfahren zur Behandlung von Kork nicht nur die unerwünschten organischen Verbindungen, wie PCP, TCA und TeCA sowie Wachse und Fette, bis unter ihre Nachweisgrenze entfernt werden können, sondern dass damit auch geformte Korkprodukte, wie bspw. Flaschenkorke, extrahiert werden können, ohne dass sie dabei ihre stoffspezifischen Eigenschaften, wie Elastizität und Dichte,

Flüssigkeitundurchlässigkeit und Gasdurchlässigkeit, sowie insbesondere die Formstabilität, verlieren.

Die Vorteile dieses Verfahrens waren in diesem Ausmaß nicht zu erwarten.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist zwar auf kein bestimmtes korkhaltiges Material beschränkt, es hat sich allerdings als sehr vorteilhaft erwiesen, wenn als korkhaltige Materialien Korkplatten, Korkgranulate, Korkpulver, Flaschenkork und/oder Presskork eingesetzt werden. Dabei kann das verwendete Ausgangsmaterial auch einer mechanischen und/oder chemischen und/oder physikalischen Vorbehandlung unterworfen worden sein, wie sie z.B. Zerkleinerungsschritte, Säure-Base-Behandlungsmaßnahmen oder ein Kochvorgang darstellen und wie sie von der vorliegenden Erfindung ebenfalls berücksichtigt werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden bevorzugt Temperaturen angewandt, die zwischen 40 und 100 °C, mehr bevorzugt zwischen 60 und 80 °C, liegen. Die angewandten Verfahrensdrücke liegen vorzugsweise zwischen 80 und 400 bar, mehr bevorzugt zwischen 100 und 150 bar, und besonders bevorzugt zwischen 120 und 140 bar.

Das Gewichtsverhältnis zwischen eingesetztem komprimiertem Gas und dem korkhaltigen Material ist für das vorliegende Verfahren zwar nicht limitierend, doch hat sich ein entsprechendes Gewichtsverhältnis als geeignet herausgestellt, das 1 bis 100 : 1 beträgt. Bevorzugte Gewichtsverhältnisse von 20 bis 70 : 1 sowie insbesondere 40 : 1 sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung für besondere Anwendungsfälle heranzuziehen.

Als ebenfalls bevorzugt wird es erfindungsgemäß angesehen, wenn sich das komprimierte Gas im überkritischen Zustand befindet.

Als u.a. erfindungswesentlich ist angegeben, dass das komprimierte Gas die Schüttung radial oder axial durchströmt. Insbesondere bzgl. der radialen Fahrweise

hat es sich als günstig erwiesen, wenn die Strömungsrichtung von innen nach außen führt. Das komprimierte Gas wird dabei zunächst in einen zentral angeordneten axialen Innenzylinder des Druckgefäßes eingespeist und tritt dann durch Öffnungen radial in die Schüttung aus, von wo es nach außen strömt.

Bezüglich des weiteren erfindungswesentlichen Merkmals, dass die zu extrahierende Schüttung mit einem Adsorptionsmaterial kombiniert ist, sieht die Erfindung als bevorzugte Vertreter mindestens einen der Reihe Aktivkohle, Aluminiumoxid und/oder Siliciumoxid, wie bspw. Zeolithe, vor. Die Kombination der Schüttung mit dem jeweils gewählten Adsorptionsmaterial kann dabei durch homogenes oder heterogenes Durchmischen, durch schichtweises Einbringen des Adsorptionsmaterials in die Schüttung oder durch Nachschalten des Adsorptionsmaterials erfolgen. Bevorzugt wird von der vorliegenden Erfindung, wenn das Adsorptionsmaterial schichtweise in die Schüttung eingebracht wird oder aber wenn es der zu extrahierenden Schüttung nachgeschaltet wird.

In Abhängigkeit vom zu extrahierenden korkhaltigen Material bzw. dessen Inhaltsstoffen kann es vorteilhaft sein, wenn dem komprimierten Gas mindestens ein Schleppmittel oder ein Co-Solvens, wie z.B. Wasser, C<sub>1-5</sub>-Alkohole, bspw. Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanole und Pentanole, und Ether, zugemischt werden. Besonders bevorzugt sollte dies erfindungsgemäß in Mengen erfolgen, die zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,5 und 8 Gew.-%, mehr bevorzugt zwischen 2 und 6 Gew.-%, noch mehr bevorzugt zwischen 3 und 5 Gew.-%, bezogen auf den eingesetzten Gasanteil, liegen.

Da im Vordergrund der vorliegenden Erfindung die Aufgabe stand, korkhaltiges Material so zu extrahieren, dass die Reduzierung der unerwünschten Inhalts- und Begleitstoffe zu lebensmittelgerechten Produkten führen, sieht die vorliegende Erfindung auch vor, dass aus dem korkhaltigen Material organische Verbindungen und bevorzugt (chlorierte) Phenole und/oder (chlorierte) Anisole und hier insbesondere Pentachlorphenol (PCP), Trichloranisol (TCA) und/oder Tetrachloranisol (TeCA) sowie Wachse und Fette entfernt werden.



Die Anordnung der einzelnen Vorrichtungs-Module zur Ausführung der beanspruchten Verfahrensschritte ist zwar für das vorliegende Verfahren nicht als einschränkend anzusehen, jedoch sieht die vorliegende Erfindung eine Variante vor, bei dem das Verfahren in mindestens einem Autoklaven durchgeführt wird, wobei eine Modulanordnung besonders bevorzugt wird, bei der zwei Druckbehälter mindestens in Reihe oder parallel geschaltet werden.

Üblicherweise besteht die Verfahrensanordnung darin, dass zwei mit dem korkhaltigen Ausgangsmaterial parallel oder in Reihe geschaltete Autoklaven mit dem Extraktionsgas beaufschlagt werden. Die Abscheidung evtl. anhaftender Wachse und Fette erfolgt anschließend in einem nachgeschalteten Zyklon bei tiefen Temperaturen und die Abtrennung der zyklischen organischen Verbindungen aus dem Extraktionsgas in einem dritten Autoklaven, der mit dem Adsorptionsmaterial in Form von Aktivkohle gefüllt ist.

Mit dem vorgeschlagenen Verfahren erfolgt insbesondere aufgrund der isobaren Bedingungen und der radialen oder axialen Strömungsführung des komprimierten Extraktionsgases eine nahezu quantitative Entfernung der unerwünschten organischen Korkinhaltsstoffe, so dass die erhaltenen aufgereinigten Korkmaterialien unbedenklich ihrer Verwendung im Lebensmittelbereich zugeführt werden können.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Extraktion von korkhaltigem Material mit Hilfe eines komprimierten Gases bei Temperaturen zwischen 10 und 120 °C und Drücken zwischen 10 und 600 bar, wobei die Extraktion bei isobaren Bedingungen durchgeführt wird, das komprimierte Gas die Schüttung radial oder axial durchströmt und die zu extrahierende Schüttung mit einem Adsorptionsmaterial kombiniert ist. Auf diese Weise gelingt es bspw. Korkplatten, Korkgranulate, Flaschenkork oder Presskork von organischen Verbindungen, wie bspw. Pentachlorphenol, Trichloranisol, Tetrachloranisol sowie Wachsen und Fetten, quantitativ zu entfernen, so dass die aufgereinigten

korkhaltigen Materialien ohne Bedenken Verwendungszwecken im Lebensmittelbereich und insbesondere im Getränkesektor zugeführt werden können.

Das nachfolgende Beispiel veranschaulicht die Vorteile dieses Verfahrens zur Extraktion von korkhaltigem Material mit Hilfe eines komprimierten Gases.

#### Beispiel

In diesem Beispiel wurden zwei parallel geschaltete Autoklaven mit jeweils 270 kg eines pulverförmigen Korkmaterials gefüllt und anschließend mit einer Durchflussmenge von 18 m<sup>3</sup>/h an superkritischem CO<sub>2</sub> isobar bei einem Druck von 120 bar und einer Verfahrenstemperatur von 60 °C durchströmt. Das Verhältnis von komprimiertem Gas zum korkhaltigem Ausgangsmaterial betrug 66 : 1.

Im Anschluss wurde das mit den zu extrahierenden Verbindungen beladene Extraktionsgas in einen auf 0 °C gekühlten Zyklon übergeführt, der ebenfalls isobar betrieben wurde und in dem aus dem Extraktionsgas Wachse und Fette abgeschieden wurden.

Abschließend gelangte das nun nur noch mit den organischen zyklischen Verbindungen beaufschlagte Extraktionsgas in einen nachgeschalteten dritten Autoklaven, der mit 2 to Aktivkohle befüllt war.

Nach einer Stunde absoluter Extraktionszeit war das beaufschlagte pulverförmige Korkmaterial quantitativ von den organischen Verbindungen PCP, TCA, TeCA sowie Wachsen und Fetten befreit.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Extraktion von korkhaltigem Material mit Hilfe eines komprimierten Gases bei Temperaturen zwischen 10 und 120 °C und Drücken zwischen 10 und 600 bar, dadurch gekennzeichnet, dass die Extraktion bei isobaren Bedingungen durchgeführt wird, dass das komprimierte Gas die Schüttung radial oder axial durchströmt und dass die zu extrahierende Schüttung mit einem Adsorptionsmaterial kombiniert ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich beim korkhaltigen Material um Korkplatten, Korkgranulat, Korkpulver, Flaschenkork und/oder Presskork handelt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein korkhaltiges Material eingesetzt wird, das einer mechanischen und/oder chemischen und/oder physikalischen Vorbehandlung, wie z.B. einem Zerkleinerungsschritt, einer Säure-Base-Behandlung oder einem Kochvorgang, unterworfen worden ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es bei Temperaturen zwischen 40 und 100 °C und Drücken zwischen 100 und 150 bar durchgeführt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es bei einem Gewichts-Verhältnis komprimiertes Gas : korkhaltigem Material von 1 bis 100 : 1 durchgeführt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass es bei einem Gewichts-Verhältnis komprimiertes Gas : korkhaltigem Material von 20 bis 70 : 1, insbesondere 40 : 1, durchgeführt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das komprimierte Gas im überkritischen Zustand eingesetzt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Schüttung vom komprimierten Gas radial von innen nach außen durchströmt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die zu extrahierende Schüttung mit mindestens einem Adsorptionsmaterial, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aktivkohle, Aluminiumoxid und Siliciumoxid, wie bspw. Zeolithe, kombiniert ist.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Adsorptionsmaterial in der Schüttung schichtweise oder der zu extrahierenden Schüttung nachgeschaltet eingesetzt wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass dem komprimierten Gas mindestens ein Schleppmittel oder ein Co-Solvens, wie z.B. Wasser, C<sub>1-5</sub>-Alkohole und Ether, zugemischt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Schleppmittel oder Co-Solvens in Mengen zwischen 0,1 und 10 Gew.-% bezogen auf den Gasanteil zugemischt wird.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass aus dem korkhaltigen Material organische Verbindungen und bevorzugt (chlorierte) Phenole und/oder (chlorierte) Anisole und besonders bevorzugt Pentachlorphenol (PCP), Trichloranisol (TCA) und/oder Tetrachloranisol (TeCA) sowie Wachse und Fette entfernt werden.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass es in mindestens einem Autoklaven durchgeführt wird und bevorzugt in mindestens zwei in Reihe oder parallel geschalteten Druckbehältern.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/010133

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 B27K7/00 B01D11/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B27K B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 754 464 A (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE) 17 April 1998 (1998-04-17) the whole document	1-14
A	WO 03/041927 A (INSTITUTO SUPERIOR TECNICO; CORK SUPPLY PORTUGAL, S.A; MOURA BORDADO,) 22 May 2003 (2003-05-22) the whole document	1-3,5,6, 11-13
A	US 6 572 818 B1 (CLAUZURE ANDRE ET AL) 3 June 2003 (2003-06-03) the whole document	1-3,5,6, 11-13
A	EP 0 395 010 A (SUNTORY LIMITED; UCHIYAMA MANUFACTURING CORPORATION) 31 October 1990 (1990-10-31) the whole document	1-3,5,6, 11-13
-/-		



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 February 2005

Date of mailing of the international search report

17/02/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Nissen, V

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/010133

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 364 475 A (LEVIEN ET AL) 15 November 1994 (1994-11-15) the whole document	1,7

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/010133

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2754464	A	17-04-1998	FR 2754464 A1	17-04-1998
			DE 69704627 D1	23-05-2001
			DE 69704627 T2	31-10-2001
			EP 0930925 A1	28-07-1999
			WO 9816288 A1	23-04-1998
			JP 2001504752 T	10-04-2001
			KR 2000049123 A	25-07-2000
WO 03041927	A	22-05-2003	WO 03041927 A1	22-05-2003
			EP 1444075 A1	11-08-2004
US 6572818	B1	03-06-2003	FR 2782289 A1	18-02-2000
			AU 752164 B2	05-09-2002
			AU 5171399 A	06-03-2000
			EP 1104345 A1	06-06-2001
			WO 0009304 A1	24-02-2000
EP 0395010	A	31-10-1990	AT 101817 T	15-03-1994
			AU 630444 B2	29-10-1992
			AU 5388190 A	08-11-1990
			CA 2015419 A1	26-10-1990
			DE 4013219 A1	22-11-1990
			DE 69006767 D1	31-03-1994
			DE 69006767 T2	01-06-1994
			DK 395010 T3	09-05-1994
			EP 0395010 A1	31-10-1990
			ES 2019562 A6	16-06-1991
			ES 2051405 T3	16-06-1994
			FR 2646372 A1	02-11-1990
			GB 2230956 A ,B	07-11-1990
			IT 1240633 B	17-12-1993
			JP 2673382 B2	05-11-1997
			JP 3047701 A	28-02-1991
			PT 93857 A ,B	20-11-1990
			US 5174956 A	29-12-1992
			US 5352417 A	04-10-1994
US 5364475	A	15-11-1994	AU 5930494 A	09-02-1995
			CA 2121095 A1	31-01-1995

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/010133

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 B27K/00 B01D11/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 B27K B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	FR 2 754 464 A (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE) 17. April 1998 (1998-04-17) das ganze Dokument	1-14
A	WO 03/041927 A (INSTITUTO SUPERIOR TECNICO; CORK SUPPLY PORTUGAL, S.A.; MOURA BORDADO,) 22. Mai 2003 (2003-05-22) das ganze Dokument	1-3,5,6, 11-13
A	US 6 572 818 B1 (CLAUZURE ANDRE ET AL) 3. Juni 2003 (2003-06-03) das ganze Dokument	1-3,5,6, 11-13
A	EP 0 395 010 A (SUNTORY LIMITED; UCHIYAMA MANUFACTURING CORPORATION) 31. Oktober 1990 (1990-10-31) das ganze Dokument	1-3,5,6, 11-13
-/-		



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. Februar 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

17/02/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Nissen, V



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/010133

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 364 475 A (LEVIEN ET AL) 15. November 1994 (1994-11-15) das ganze Dokument	1,7

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Alkenzeichen

PCT/EP2004/010133

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR 2754464 A	17-04-1998	FR 2754464 A1	17-04-1998
		DE 69704627 D1	23-05-2001
		DE 69704627 T2	31-10-2001
		EP 0930925 A1	28-07-1999
		WO 9816288 A1	23-04-1998
		JP 2001504752 T	10-04-2001
		KR 2000049123 A	25-07-2000
WO 03041927 A	22-05-2003	WO 03041927 A1	22-05-2003
		EP 1444075 A1	11-08-2004
US 6572818 B1	03-06-2003	FR 2782289 A1	18-02-2000
		AU 752164 B2	05-09-2002
		AU 5171399 A	06-03-2000
		EP 1104345 A1	06-06-2001
		WO 0009304 A1	24-02-2000
EP 0395010 A	31-10-1990	AT 101817 T	15-03-1994
		AU 630444 B2	29-10-1992
		AU 5388190 A	08-11-1990
		CA 2015419 A1	26-10-1990
		DE 4013219 A1	22-11-1990
		DE 69006767 D1	31-03-1994
		DE 69006767 T2	01-06-1994
		DK 395010 T3	09-05-1994
		EP 0395010 A1	31-10-1990
		ES 2019562 A6	16-06-1991
		ES 2051405 T3	16-06-1994
		FR 2646372 A1	02-11-1990
		GB 2230956 A ,B	07-11-1990
		IT 1240633 B	17-12-1993
		JP 2673382 B2	05-11-1997
		JP 3047701 A	28-02-1991
		PT 93857 A ,B	20-11-1990
		US 5174956 A	29-12-1992
		US 5352417 A	04-10-1994
US 5364475 A	15-11-1994	AU 5930494 A	09-02-1995
		CA 2121095 A1	31-01-1995